

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-166528

(43) 公開日 平成6年(1994)6月14日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 B 20/00

8/04

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-343510

(22) 出願日 平成4年(1992)11月30日

(71) 出願人 000190138

信越石英株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(72) 発明者 藤ノ木 朗

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越

石英株式会社石英技術研究所内

(72) 発明者 松谷 利勝

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越

石英株式会社石英技術研究所内

(72) 発明者 西村 裕幸

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越

石英株式会社石英技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 昌久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐紫外線レーザー用光学部材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ガラス微粒子を直接回転する耐熱性棒状芯部材上に溶融堆積してなる透明なガラスに水素を含有させた耐紫外線レーザー用石英ガラスにおいて、レーザー照射時の前記常磁欠陥生成のバラツキを抑制し、より安定してレーザー耐性の優れた耐紫外線レーザー用光学部材を提供する。

【構成】 揮発性珪素化合物を火炎加水分解し、生成するシリカ微粒子をそのまま回転する基体上に堆積、溶解して得られる合成石英を出発母材として耐紫外線レーザー用光学部材を製造する方法において、前記出発母材を600℃以上1500℃以下の温度領域で酸化熱処理し、水素濃度を 5×10^{16} 分子/cm³以下に低減させる第1の工程と、該石英ガラスを水素含有雰囲気下で300℃以上600℃以下の温度領域に保持して水素濃度を 1×10^{17} 分子/cm³以上含有せしめる第2の工程を含む事の特徴とする。

試料番号	水素濃度	ドープ温度	ドープ時間	レーザー評価結果
A-1	$\leq 5 \times 10^{16}$	—	—	×
A-2	2.1×10^{17}	300℃	720時間	○
A-3	2.0×10^{17}	400℃	115時間	○
A-4	2.1×10^{17}	600℃	48時間	△
A-5	1.8×10^{17}	800℃	24時間	×
B-1	1.8×10^{17}	—	—	×
B-2	2.1×10^{17}	—	—	×

× 悪い

△ 実用上差し支えない

○ 良い

◎ 大変良い

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 揮発性珪素化合物を火炎加水分解し、生成するシリカ微粒子をそのまま回転する基体上に溶解・堆積して得られる合成石英を出発母材として耐紫外線レーザー用光学部材を製造する方法において、

前記出発母材を600℃以上1500℃以下の温度領域で酸化熱処理し、水素濃度を 5×10^{16} 分子/cm³以下に低減させる第1の工程と、第1の工程で得られる石英ガラスを水素含有雰囲気下で300℃以上600℃以下の温度領域に保持して水素濃度を 1×10^{17} 分子/cm³以上含有せしめる第2の工程を含む事の特徴とする耐紫外線レーザー用光学部材の製造方法。

【請求項2】 前記第1の工程が、酸素を有する雰囲気下で1000℃以上、1500℃以下の温度領域で保持した後徐冷することにより、245nmの波長の紫外線に対する内部透過率が99.8%/cm以上でかつ含有される水素濃度が 5×10^{16} 分子/cm³以下に低減した工程である請求項1記載の耐紫外線レーザー用光学部材の製造方法。

【請求項3】 前記第2の工程を高圧炉内で1気圧以上、特に50気圧以上の高圧下で行なう事の特徴とする請求項1記載の耐紫外線レーザー用光学部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外線レーザー、特にKrF、ArFエキシマレーザーの照射に対する安定性に優れた合成石英および合成石英より成る光学部材の製造方法に関し、特に前記エキシマレーザーを光源とするリソグラフィ装置の光学系を構成するレンズ、窓、プリズム等のエキシマレーザー用合成石英ガラス光学部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、LSIの高集積化に伴ない、ウエハー上に集積回路パターンを描画する光リソグラフィ技術においては、より線幅の短い微細な描画技術が要求されており、これに対応するために、露光光源の短波長化が進められてきている。このため、例えばリソグラフィ用ステッパーの光源は従来用いられてきたG線(436nm)、i線(365nm)からKrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)が用いられようとしており、ステッパーに用いられるレンズには、非常に優れた均質性と紫外線透過性が要求されてきている。そして前記i線(365nm)より短い波長領域においては、従来用いられてきた多性分系光学ガラスでは十分な光透過性が得られないため、石英ガラス、それも紫外線吸収を極力低減するために不純物含有量の少ない合成石英ガラス(合成シリカガラス)が用いられている。

【0003】 この合成石英ガラスは、通常、紫外線吸収の原因となる金属不純物の混入を避けるために、化学的

2

に合成され、蒸留によって純化された、高純度の揮発性珪素化合物、例えば四塩化けい素(SiCl₄)等のハロゲン化けい素類、テトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄)、テトラメトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄)等のアルコキシシラン類、更に例えばメチルトリメトキシシラン(SiCH₃(OC₂H₅)₃)等のアルキルアルコキシシラン類の蒸気を、直接酸素火炎中に導入して、酸素火炎にて火炎加水分解させ、ここで分解生成したガラス微粒子を、直接回転する耐熱性棒状芯部材上に溶解堆積して成長させることにより、透明なガラスに製造されている。また、上記ガラス微粒子を直接溶解堆積せずに、耐熱性棒状芯部材上にそのまま微粒子として堆積せしめ多孔質シリカ母材を形成した後、該多孔質シリカ母材を電気炉で加熱透明化してシリカガラス体を得る方法もある。このようにして製造された合成石英ガラスは、極めて高純度で、190nm程度の短波長領域まで良好な光透過性を示すので、紫外線レーザー光、特にKrF、ArF等のエキシマレーザー透過材料としてしばしば使用されている。

【0004】 しかしながら、合成石英ガラスの純度を向上して紫外線レーザーの透過率を向上させる方法は、ある程度効果的ではあるものの、KrF、ArF等のエキシマレーザーの長期照射に関しては信頼性に欠ける場合がある。これは、エキシマレーザー光が、寿命が20ns程度のパルス光であるため、通常の水銀ランプ等から放射される紫外線と比べて時間当たりのエネルギーが非常に高い光であるため、ガラスに加わる負荷が極めて大きくなるためである。

【0005】 かかる欠点を解消するため本出願人は、前記シリカガラス体中に水素ガスをドーピングする事により特に紫外線レーザー耐性を高める技術(特願平1-145226、USP5,086,352)を開示している。これは極めて効果的な手段で、実際、水素を 1×10^{17} 分子/cm³以上含有させた合成石英ガラスの場合、KrFリソグラフィ用の光学部材の素材として満足のいく領域に達しており、工業的にも有効な手段として実施されている。

【0006】 そして前記水素ガスをドーピングする手段として前記シリカガラスを常圧乃至加圧水素ガス雰囲気中で加熱する技術を前記出願で開示している。又このような水素ガスドーピング技術は特開平1-201664号にも開示されており、特に該公報には常圧水素ガス雰囲気下で800~1000℃加熱処理する事により前記ガスドーピングを可能にした技術が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 さて前記出願は水素ガス濃度やOH基濃度について着目した技術であるが、本発明者が、レーザー照射によって発生する常磁性欠陥の挙動についてより詳細に調べてみると、水素を所定濃度含有していれば、全ての石英ガラスで常磁性欠陥の生成が抑制されているわけではなく、素材によってある程度

3

のバラツキを有することが判明した。そしてこのレーザー耐性の差は、そのまま光学部材の寿命のバラツキとなるために、工業的に不利益を生じる。更に、レーザー照射によって生じる常磁性欠陥は215nmに吸収のピークを有しているために、波長的に比較的離れているKrF(248nm)レーザーでは、さほど問題とならなかった場合でも、波長的に近いArF(193nm)レーザーの場合には大きな問題となる。

【0008】本発明はかかる従来技術の欠点を解消するために、ガラス微粒子を直接回転する耐熱性棒状芯部材上に溶融堆積してなる透明なガラスに水素を含有させた耐紫外線レーザー用石英ガラスにおいて、レーザー照射時の前記常磁性欠陥生成のバラツキを抑制し、より安定してレーザー耐性の優れた耐紫外線レーザー用光学部材を提供する事を目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる問題を解決するため鋭意研究の結果、ガラス微粒子を溶融堆積してなる透明なガラスを出発母材とした耐紫外線レーザー用石英ガラスにおいては、水素含有によるレーザー耐性の向上効果が、水素濃度のみで単純に決められるのではなく、前記水素が導入(ドーピング)される時点の石英ガラスの状態、及び水素が導入される温度に依存することをつきとめ、最適な水素濃度の設定に加えて、水素導入前の石英ガラスの状態の設定、及び水素の導入温度を規定することによって、本発明の目的が達成されることを見出した。即ち、シリカ微粒子を基体上に直接溶融堆積して得られる合成石英は、酸水素火災で合成する為に、製造された段階で既にかなりの濃度の水素が溶存している場合が多く、その濃度も、多い場合には 1×10^{18} 分子/cm³以上の水素を含有している場合がある。そしてこのような石英ガラスでは、水素が導入される温度が非常に高いため、合成石英製造時に水素による還元性の欠陥が生じてしまうことが判明した。このため、この様な石英ガラスではたとえ水素濃度は高いもののエキシマレーザーを照射した際にE*センターと呼ばれる215nmに吸収ピークを有する欠陥が速やかに生成してしまい、レーザーの透過率が急激に低下してしまう。

【0010】そこで本発明の第1の特徴とする所は、前記ハロゲン化けい素類、アルコキシシラン類、アルキルアルコキシシラン類等から得た出発母材を600℃以上、1500℃以下の温度領域で酸化熱処理し、水素濃度を 5×10^{16} 分子/cm³以下に低減させると同時に前記した還元性欠陥を低減させることを第1の特徴とする。

【0011】一般的には還元性欠陥としては酸素欠損型欠陥が代表的であるが、この欠陥は245nmの波長領域に吸収を有しているので、この波長における内部透過率が、試料1cmあたり99.8%以上であれば実質的に還元性欠陥は排除できたと見なせることが分かった。

4

ここにいう内部透過率とは試料厚さ1cm当たりの見かけ透過率を理論透過率で除した値である。又前記還元性欠陥除去の際に、歪が発生していると均等に水素導入が出来ないという問題がある。そこで本発明の好ましい実施例においては、前記還元欠陥除去を、酸素を有する雰囲気中で1000℃以上、1500℃以下の温度領域で保持した後徐冷することにより、歪除去と共に、245nmの波長の紫外線に対する内部透過率が99.8%以上でかつ含有される水素濃度が 5×10^{16} 分子/cm³以下に低減させるようにしている。

【0012】次に第2の工程で水素濃度を 1×10^{17} 分子/cm³以上含有せしめる訳であるが、この際ドーピング速度を早めるために、高温域で水素導入を行なうと、新たな還元性の欠陥が生じることが実験によって判明した。そこで本発明は、石英ガラスを水素含有雰囲気中で300℃以上600℃以下の温度領域に保持して水素濃度を 1×10^{17} 分子/cm³以上含有せしめる事を第2の特徴とする。即ち、600℃以上の高温で水素ドーピングを行なうと、石英ガラスと水素の反応による還元性欠陥が生成する事となり、又300℃以下の温度での水素ドーピングでは、石英ガラスに対する水素ガスの拡散速度が遅いために工業的に経済的な範囲でのドーピングが困難になる。即ち本発明は前記第1及び第2の工程に基づいて製造する事によりレーザー耐性が安定した優れた石英ガラスを得ることができる。

【0013】尚、本発明で示されているような酸化処理を施した後、600℃以下の温度で水素をドーピングさせた場合は、水素濃度が高いほどレーザーに対する安定性は増すので、水素ドーピングの際の水素圧力は高いほど望ましい。実際には600℃以下の温度領域での水素ドーピングには、オートクレーブ等の高圧炉内で1気圧以上、好ましくは50気圧を越える圧力で実施することが望ましい。

【0014】

【作用】さて本発明に類似する技術として本出願人が先に、特願平1-232928(特開平3-23236)において、OH基濃度を有するインゴットを酸素ガス雰囲気中で加熱処理した後、水素ガス雰囲気中で約600乃至700℃で加熱処理する技術を提案している。しかしながら、前記技術は、単に酸化熱処理により酸素欠損を除去する事を目的とするもので、一方本発明は石英ガラスと水素の反応によって生じる還元性欠陥に着目してその欠陥を排除し、かつそれら欠陥が再度生成しないように水素ドーピングを行なうことを特徴としている。

【0015】更に本出願人は、特願平1-145226(特開平3-88742)において、水素ガスをドーピング手段として前記シリカガラスを常圧乃至加圧水素ガス雰囲気中で200乃至1200℃に加熱する技術を開示しているが、かかる技術は水素がドーピングし得る温度範囲を単に規制しているのに対し、本発明は、水素ドーピ

5

ングに先だて、還元性欠陥を除去した後に、再度還元性欠陥が生成しない温度領域で水素ドーピングを行なうことを特徴としている。

【0016】即ち、本発明はシリカ微粒子を基体上に直接溶融堆積して得られる合成石英ガラス中に含まれる還元性欠陥と水素を先ず除去する工程と、第2の工程で還元性欠陥が生じないように水素導入させる点を特徴とするもので、かかる2つの工程の組合せにより本発明の目的が円滑に達成し得るものである。

【0017】

【実施例】四塩化珪素を酸素、水素火炎中に導入し、火炎加水分解して得られる合成シリカ微粒子をそのまま回転する基体上に堆積、溶融して外径60mm、長さ450mmのインゴット状の合成石英ガラス体を得た。得られた合成石英インゴットの両端を研磨し、245nmの波長における内部透過率を測定したところ、1cm当たり

に換算して99.6%であった。また含有している水素分子濃度をラマン分光光度計で測定した所、インゴットの中央部で 1×10^{18} 分子/cm³であった。外周部では場所によって若干のバラツキを有しているが、2~5 $\times 10^{17}$ 分子/cm³であった。使用機器は日本分光工業製NR-1000、励起波長488nmのArレーザーで出力は700mW、浜松ホトニクス社製R943-02ホトマルを使用し、ホトンカウンティングにて測定を行なった。

【0018】次に前記インゴット（出発母材）から30 \times 30 \times 200mm³の大きさのサンプルを2つ作成し、そのうち1つをクリーンな電気炉内で、1150℃で200時間、大気雰囲気中にて加熱した。加熱後同様な方法で水素濃度を測定した所、検出下限である5 $\times 10^{18}$ 分子/cm³以下に低減し得、且つ245nmにおける内部透過率は99.9%/cmであった。このサンプルを5つに分割し、1つを残して（試料A-1）、2 $\times 10^{17}$ 分子/cm³前後の水素濃度を得るために、水素処理炉内で常圧下で300℃、720時間（試料A-2）、400℃、115時間（試料A-3）、600℃、39時間（試料A-4）、800℃、15時間（試料A-5）の夫々水素ドーピング処理を行い、一方試料A-6についてはオートクレーブ内で300℃、100気圧の水素処理を720時間それぞれ行なった。

【0019】そして前記水素処理を行なった試料（A-2~5及びA-6）は10 \times 10 \times 40mm³の形状に研磨を行ない水素濃度測定を行なった所、試料A-2~5はいずれも2 $\times 10^{17}$ 分子/cm³前後の水素濃度を得る事が出来、又A-6については5 $\times 10^{18}$ 分子/cm³前後の水素濃度を得る事が出来た。（図1参照）

【0020】次に前記インゴット（出発母材）から切出した残りの1つのサンプルについて窒素雰囲気

6

た所、 1.9×10^{17} 分子/cm³で、且つ245nmにおける内部透過率は99.7%/cmであった。この試料からレーザー照射サンプル（10 \times 10 \times 40mm³）を切出した。（試料B-1）

又前記出発母材のインゴットの外周部より、水素濃度が2 $\times 10^{17}$ 分子/cm³の部分を切出し、レーザー照射サンプル（試料番号B-2）とした。

【0021】次に耐レーザー特性を評価するために、前記各試料にArFエキシマレーザー光を照射し常磁性欠陥（E' センタ）の吸収である215nmにおける吸光度の変化を測定した。215nmの吸光度は $-\log$ （1cm当たりの内部透過率）を用いて計算した。

【0022】次に前記透過率の変化を測定する方法について詳細に説明する。図4は透過率変化測定装置の概略図で、1はエキシマレーザーで、ラムダフィジック社製LPX2000を用い、パルス当たりのエネルギー密度150mJ/cm²p、100Hzにて、各試料2のレーザー照射面に直角にレーザー照射を行うように構成している。透過率測定装置は、紫外線の光源としてD2ランプ3、その光を215nmに分光する第1のモノクロメータ61、ビームスプリッター4を介して入射光の光量を測定するための第1のホトマル51、及び試料2を挟んで第2のモノクロメータ62及び透過してくる光量を測定するためのホトマル52によって構成されている。D2ランプ3より照射された光はビームスプリッター4を介して一部ホトマル51に入射すると共に、他の光はモノクロメータ61により215nmに分光され、試料2、モノクロメータ62を経てホトマル52に受光され、ホトマル51と52の受光比により透過率が測定できる。ここでホトマル51と52の受光量の計測はエキシマレーザーの発振パルスと同期しているために、レーザー照射を行ないながら同時に透過率の測定が行なえる。

【0023】そして前記装置を用いて各試料についてレーザー照射方向の側面より各照射パルス毎に、測定を行い、その内部透過率変化を図2及び図3に示す。尚、測定した透過率は、照射レーザーと同じ193nmの波長では、装置が破損してしまうので、E' センタの吸収波長である215nmの透過率を測定した。けだし、実際には215nmの吸光度と、193nmの吸光度の間には比例関係があるので、前記測定方法によって、実際にレーザー照射中の石英ガラスの内部透光率を得る事が出来る。

【0024】図2は水素処理炉内の処理温度の違いに基づく、試料A-2乃至A-5の内部透過率変化を示し、本図等より理解される通り、ドーピング温度が300乃至400℃では好ましい内部透過率を得る事は出来、又600℃でも実用上差し支えない範囲の低下であったが、ドーピング温度が800℃のもの（A-5）については好ましい耐レーザー評価を得る事が出来なかった。

【0025】図3は、水素ドープ前の還元性欠陥の有無の状態若しくは水素濃度の違いに基づく、試料A-1、A-6、及びB-1、B-2の内部透過率変化を示し、本図等より理解される通り還元欠損はないが、水素が導入されていない試料A-1については、照射パルスに比例して耐レーザ性が低下している。又還元性欠陥水素が十分低減していないB-1についてはレーザ照射初期において、透過率が99%以下に低下してしまい、好ましい耐レーザ性を維持できない。又、 1×10^{17} 分子/cm³以上の水素濃度を有していても該水素が還元性欠陥である出発母材インゴットの試料B-2については、レーザ照射初期において、透過率が98%以下に低下してしまい、耐レーザ性が更に悪化する。尚、水素含有工程をオートクレーブ中に行ったA-6について前記図には記載されていないが、 1×10^{17} ショットの照射においても透過率が全く変化せず、極めてレーザ耐性の強い安定した耐レーザガラスである事が判明した。

【0026】

【発明の効果】以上記載の如く本発明によれば、ガラス微粒子を直接回転する耐熱性棒状芯部材上に熔融堆積してなる透明なガラスに水素を含有させた耐紫外線レーザ用石英ガラスにおいて、レーザ照射時の前記常磁欠陥生成のパラツキを抑制し、より安定してレーザ耐性の優れた耐紫外線レーザ用石英ガラスを得る事が出来る。等の種々の著効を有す。

【図面の簡単な説明】

【図1】実験を行った各試料のレーザ評価をまとめた表図である。

【図2】水素処理炉内の処理温度の違いに基づく内部透過率変化を示すグラフ図である。

【図3】水素ドープ前の還元性欠陥の有無の状態若しくは水素濃度の違いに基づく内部透過率変化を示すグラフ図である。

【図4】透過率変化測定装置の概略図である。

【図1】

試料番号	水素濃度	ドープ温度	ドープ時間	レーザ評価結果
A-1	$\leq 5 \times 10^{16}$	—	—	×
A-2	2.1×10^{17}	300℃	720時間	○
A-3	2.0×10^{17}	400℃	115時間	○
A-4	2.1×10^{17}	600℃	48時間	△
A-5	1.8×10^{17}	800℃	24時間	×
B-1	1.8×10^{17}	—	—	×
B-2	2.1×10^{17}	—	—	×

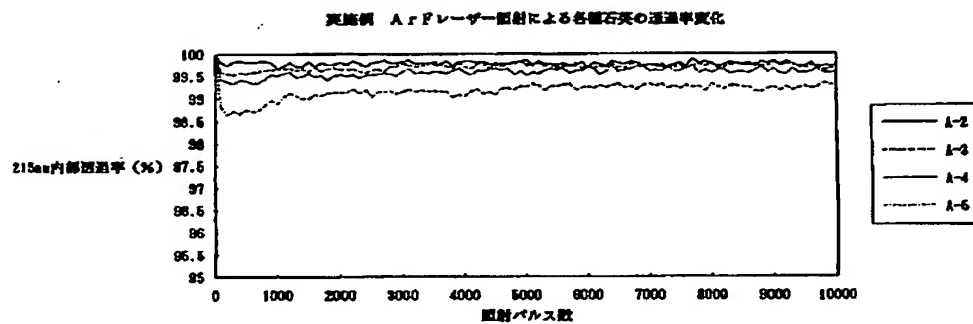
× 悪い

△ 実用上差し支えない

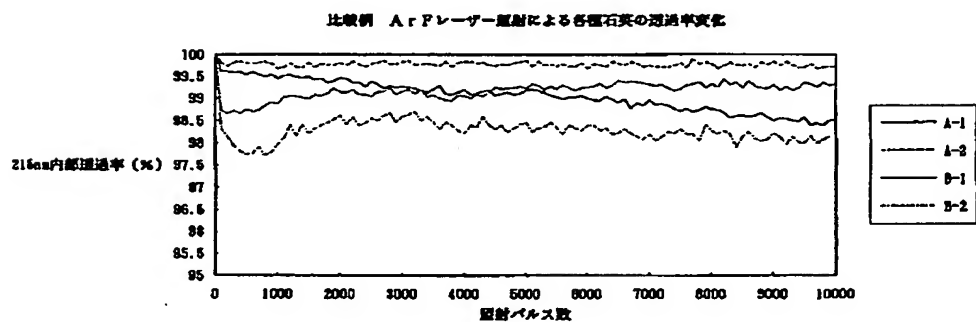
○ 良い

◎ 大変良い

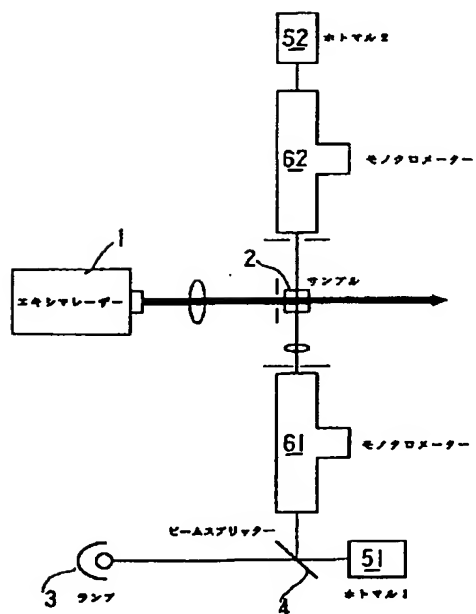
【図2】



【図3】



【図4】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-166528

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl.

C03B 20/00

C03B 8/04

H01S 3/18

(21)Application number : 04-343510

(71)Applicant : SHINETSU QUARTZ PROD CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1992

(72)Inventor : FUJINOKI AKIRA
MATSUTANI TOSHIKATSU
NISHIMURA HIROYUKI

(54) PRODUCTION OF ULTRAVIOLET-LASER RESISTANT OPTICAL MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the dispersion in development of paramagnetic defects in irradiation with laser and obtain an ultraviolet laser-resistant optical member excellent in laser resistance in ultraviolet laser-resistant quartz glass containing hydrogen in transparent glass prepared by directly melting and depositing fine glass particles on a rotating heat-resistant cylindrical core member.

CONSTITUTION: This method for producing ultraviolet laser-resistant quartz glass comprises the first step of subjecting a synthetic quartz as a starting preform to the oxidizing heat treatment at a temperature in the region of ≥ 500 to $\leq 1500^{\circ}$ C and reducing the hydrogen concentration to $\leq 5 \times 10^{16}$ molecules/cm³ and the second step of keeping the resultant quartz glass at a temperature in the region of ≥ 300 to $\leq 600^{\circ}$ C and including hydrogen at $\geq 1 \times 10^{17}$ molecules/cm³ concentration therein in a method for carrying out the flame hydrolysis of a volatile silicon compound, directly depositing and melting the produced fine silica particles on a rotating substrate, using the prepared synthetic quartz as the starting preform and producing the ultraviolet laser-resistant optical member.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2821074

[Date of registration] 28.08.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]